

Rec'd PCT/PTO 30 DEC 2005

10/532 233

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Mai 2004 (06.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/037409 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01J 23/06,
38/00, C07C 7/167

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011410

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Oktober 2003 (15.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 49 368.5 23. Oktober 2002 (23.10.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
„, 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HILL, Thomas
[DE/DE]; Karl-Dillinger-Strasse 41, 67071 Ludwigshafen
(DE). HAAKE, Mathias [DE/DE]; R4, 3, 68161
Mannheim (DE). DIALER, Harald [DE/DE]; Renzstr. 3,
68161 Mannheim (DE).

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Isenbruck Bösl
Hörschler Wichmann Huhn, Patentanwälte, Theodor-
Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR REGENERATING A HYDROGENATION CATALYST

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REGENERIERUNG EINES HYDRIERKATALYSATORS

(57) Abstract: The invention concerns a method for regenerating a hydrogenation catalyst which has been used during a gas phase hydrogenation, said method involving a stripping process with a substance or mixture of substances having no oxidizing effect in the conditions of the process and which is in gaseous state at a temperature ranging between 50 and 300 °C.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Regenerierung eines Hydrierkatalysators vorgeschlagen, der in einer Gasphasenhydrierung eingesetzt worden war, durch Strippen mit einer Substanz oder einem Substanzgemisch, das unter Verfahrensbedingungen keine oxidierende Wirkung hat und in gasförmigem Aggregatzustand vorliegt, bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 300°C.



WO 2004/037409 A1

Verfahren zur Regenerierung eines Hydrierkatalysators

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regenerierung eines Hydrierkatalysators.

10

Hydrierkatalysatoren werden in einer Vielzahl von chemischen Reaktionen eingesetzt. Sie enthalten in der Regel als Aktivkomponenten Elemente der VIII. Gruppe des Periodensystems, wie Eisen, Kobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Platin und Iridium. Zusätzlich können Promotoren enthalten sein, unter anderem Kupfer, Silber, Gold, Zink, Zinn, Wismut oder Stibium.

15

Hydrierkatalysatoren werden häufig in geträgerter Form eingesetzt, wobei die Aktivkomponente auf einem Träger aufgebracht ist. Als Trägermaterial werden häufig Metalle, oxidische Materialien, wie Aluminiumoxid oder Siliziumdioxid, Kohlefasern oder Kunststoffe eingesetzt.

20

Als Folge von Nebenreaktionen bilden sich in den Hydrierreaktoren aus den Reaktanden Oligomere und Polymere, sogenanntes Grünöl, das zu kohlenstoffhaltigen Ablagerungen auf dem Hydrierkatalysator führt. Dadurch werden Poren verstopft, Aktivzentren werden unzugänglich, die Aktivität des Katalysators sinkt und eine Regenerierung desselben wird erforderlich. Nach der klassischen Regeneriermethode werden die kohlenstoffhaltigen Ablagerungen oxidativ, häufig durch Überleiten von Luft bei hohen Temperaturen, von etwa 400 bis 500°C, verbrannt. Um lokale Überhitzungen zu vermeiden wird häufig Wasserdampf zugesetzt. Nachteilig an dieser klassischen Regeneration ist, dass die Aktivität des regenerierten Katalysators in der Regel niedriger ist als die des frischen Katalysators.

25

30

Aus WO 94/00232 ist bekannt, dass ein Katalysator, der zuvor zur Entfernung von acetylenischen Verunreinigungen aus einem Olefinstrom eingesetzt worden war, nahezu vollständig durch Strippen mit einem Wasserstoffstrom mit einer Lineargeschwindigkeit von mindestens 15,2 cm/Sekunde bei einer Temperatur zwischen 315 und 400°C, ohne oxidative Behandlung, regeneriert werden kann.

35

In WO 02/00341 ist ein Regenerierv Verfahren für Hydrierkatalysatoren durch Überleiten eines wasserstoffhaltigen Gasstromes bei einer Temperatur zwischen 200 und 1000°C, ohne Verbrennung mit einem sauerstoffhaltigen Gas beschrieben.

- 5 Aus GB-B 907,348 ist ein Verfahren zur Reaktivierung eines auf einem inerten Träger aufgetragenen Nickelkatalysators bekannt, der zur Selektivhydrierung von Benzin eingesetzt worden war, wonach der Katalysator in situ oder ex situ mit einem Wasserstoff enthaltenden Gas bei einer Temperatur von 150°C, zwischen einer und 24 Stunden lang behandelt wird.

10

Es war demgegenüber die Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Regenerierung eines Hydrierkatalysators zur Verfügung zu stellen, der in einer Gasphasenhydrierung eingesetzt worden war, wonach die ursprüngliche Aktivität des frischen Hydrierkatalysators weitgehend wieder erreicht wird.

15

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Regenerierung eines Hydrierkatalysators, der in einer Gasphasenhydrierung eingesetzt worden war, gelöst, durch Strippen mit einer Substanz oder einem Substanzgemisch, das unter Verfahrensbedingungen keine oxidierende Wirkung hat und in gasförmigem Aggregatzustand vorliegt, bei einer

20 Temperatur im Bereich von 50 bis 300°C.

- Durch das erfindungsgemäße Strippen wird somit eine Substanz oder ein Substanzgemisch, das bei der Verfahrenstemperatur im Bereich von 50 bis 300°C gasförmig ist, über den gebrauchten Hydrierkatalysator geleitet. Dabei werden die leichter
- 25 flüchtigen Anteile des Grünöls gasförmig ausgetragen, schwerer flüchtige Anteile des Grünöls, die während der Betriebsdauer den Hydrierkatalysator belegt und dadurch deaktiviert hatten, werden aufgeschmolzen und fließen ab.

- Erfindungswesentlich ist, dass ein Strippgas gewählt wird, das unter
- 30 Verfahrensbedingungen keine oxidierende Wirkung hat.

- Es wurde überraschend gefunden, dass bei der Regenerierung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren die ursprüngliche Aktivität des frischen Katalysators nahezu wieder erreicht werden kann, obwohl die Oberfläche des Hydrierkatalysators nach dem
- 35 Reinigungsverfahren noch weitgehend mit Kohlenstoff belegt war.

Bevorzugt kann durch das erfindungsgemäße Verfahren ein Hydrierkatalysator regeneriert werden, der zuvor in der Selektivhydrierung eines C₂- und/oder C₃-Schnittes eingesetzt worden war. Hierbei kann es sich gleichermaßen um eine front-end- oder eine tail-end-Hydrierung handeln. Ein derartiges Verfahren und ein hierfür besonders geeigneter Katalysator ist aus der DE-A 19959064 bekannt, deren Offenbarungsgehalt hiermit vollumfänglich in die vorliegende Patentanmeldung einbezogen wird.

Als Strippgas kann grundsätzlich jede Substanz oder jedes Substanzgemisch eingesetzt werden, sofern keine oxidierende Wirkung auf den Hydrierkatalysator ausgeübt wird. Die Substanz oder das Substanzgemisch kann man bevorzugt aus der nachfolgenden Aufzählung auswählen: Wasserstoff, Stickstoff, Argon, Kohlenwasserstoffe, bevorzugt gesättigte Kohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt Methan.

Besonders vorteilhaft ist Stickstoff, insbesondere aufgrund seiner Verfügbarkeit, seines Preises sowie seiner Wärmekapazität oder ein Gemisch aus Stickstoff und Wasserstoff.

Vorteilhaft führt man das Strippen bei einer Temperatur im Bereich von 70 bis 150°C, insbesondere bei einer Temperatur von 100 bis 150°C, durch.

Die Strippdauer liegt bevorzugt bei 30 min bis mehreren Tagen, besonders bevorzugt bei einer Dauer von einer Stunde bis zu 2 Tagen. Dabei wird bei einer höheren Temperatur eine kürzere Verfahrensdauer bevorzugt.

Nach einer weiteren Verfahrensvariante wird der Hydrierkatalysator zusätzlich zum Strippen mit einem bevorzugt unpolaren organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch abgespült. Hierfür ist jedes Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch geeignet, das die kohlenstoffhaltigen Ablagerungen auf dem Hydrierkatalysator zumindest teilweise löst. Besonders geeignet sind Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Cyclohexan oder ein Benzol/Toluol/Xylol-Schnitt.

Bevorzugt führt man das Abspülen bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 50°C, besonders bevorzugt bei Umgebungstemperatur, durch. Die Obergrenze für die Verfahrenstemperatur hängt dabei vom Siedepunkt des eingesetzten Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches ab, und zwar soll sie diesen nicht überschreiten. Für das Abspülen ist in der Regel eine Verfahrensdauer von 15 min bis zu mehreren Tagen ausreichend.

Es ist möglich, die Hydrierung des Hydrierkatalysators in situ, in überstehendem Lösungsmittel und/oder in im Kreis gepumpten Lösungsmittel durchzuführen. Es ist jedoch auch möglich, den Hydrierkatalysator auszubauen, d.h. ihn ex situ abzuspielen, bevorzugt in überstehendem Lösungsmittel und/oder in im Kreis geführtem Lösungsmittel, bevorzugt mit zusätzlicher Gaseinleitung und/oder mit Ultraschall.

Besonders bevorzugt ist es, die Hydrierung in der Weise durchzuführen, dass man den Hydrierkatalysator zuerst abspült und anschließend strippt.

Wird der Hydrierkatalysator zum wiederholten Male regeneriert, so kann es vorteilhaft sein, nachdem man den Katalysator zwei oder mehrere Male durch Strippen oder durch Abspülen und Strippen wie vorstehend beschrieben behandelt hatte, durch oxidative Behandlung oder durch Kombination von Strippen oder Abspülen und Strippen und oxidative Behandlungen zu regenerieren. Dies wird dann erforderlich sein, wenn die Belegung mit kohlenstoffhaltigen Ablagerungen bereits weit fortgeschritten ist.

Das Verfahren ist besonders geeignet zur Regenerierung von Hydrierkatalysatoren, die als sogenannte Dünnschichtkatalysatoren vorliegen. Dünnschichtkatalysatoren zeichnen sich durch eine Schichtdicke des Aktivmaterials im Bereich von etwa 0,01 μm bis 100 μm aus. Dünnschicht-Hydrierkatalysatoren sind beispielsweise in EP-A 0 412 415, EP-A 0 564 830 oder EP-A 0 965 384 beschrieben und werden durch Tränken (EP-A 0 412 415), Vakuumbedampfung (EP-A 0 564 830) oder Aufputtern (EP-A 0 965 384) erhalten.

Bevorzugt kann der Dünnschicht- Hydrierkatalysator aus einer Aktivmasse gebildet sein, umfassend ein oder mehrere hydrieraktive Metalle, insbesondere Palladium, besonders bevorzugt mit Silber dotiertes Palladium, die auf einem nicht porösen, bevorzugt metallischen Träger aufgebracht ist, der bevorzugt als Gewebe oder Gestrick vorliegt.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Beispielen näher erläutert.

Es wurden monolithische Dünnschicht-Hydrierkatalysatoren, im Folgenden abgekürzt als DSK bezeichnet, getestet, mit Palladium als Aktivmasse und Silber als Promotor auf einem Träger aus einem Edelstahlgestrick, die wie folgt erhalten wurden:

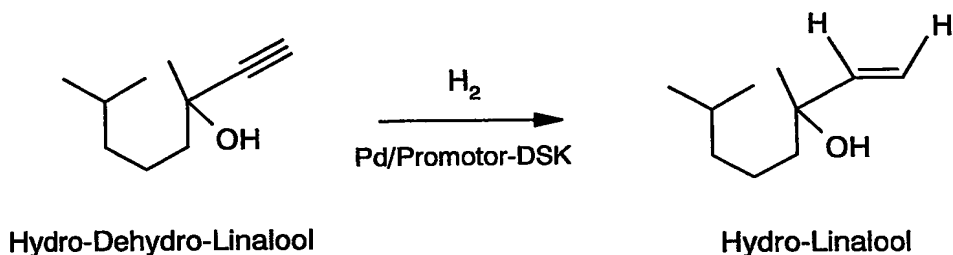
Ein 20 cm breites Metallgestrickband aus dem Werkstoff Nr. 1.4301 mit einem Drahtdurchmesser von 0,12 mm wurde in einem Muffelofen getempert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das derart vorbehandelte Gestrick aufgerollt.

Anschließend wurde mit einer Tränklösung aus Palladiumnitrat, Silbernitrat und destilliertem Wasser behandelt.

Das getränkte Metallgestrick wurde getrocknet und an der Luft calciniert.

5

Der so hergestellte DSK wurde in einem Verfahren zur selektiven Hydrierung von Hydro-Dehydro-Linalool (HDHL) zu Hydro-Linalool (H-LIN) eingesetzt, die nach folgender Reaktionsgleichung abläuft:



10

Die Reaktion wurde in einer Labor-Glasapparatur in Sumpffahrweise, in einer gepackten Blasensäule, kontinuierlich, isotherm durchgeführt. Der Katalysator bestand aus 2 Monolithen aus dem oben beschriebenen Metallgestrick, mit jeweils 200 mm Höhe und 300 mm Länge, gewickelt zu einem Enddurchmesser von 22 mm. Das Substratvolumen betrug 0,5 kg HDHL mit einem Reinheitsgrad von 99%.

15

Es wurden folgende Verfahrensparameter eingestellt:

20

Druck: 1,1 bar

Temperatur: 80°C

Kreisreaktionsflüssigkeit: $200 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$

Kreisgas (Wasserstoff): $200 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$

25

Beispiele 1 bis 6 und Vergleichsbeispiele V1 bis V3:

Einfluss von Regeneriertemperatur und -dauer auf die Katalysatoraktivität

Ein wie vorstehend beschriebener DSK wurde unter den vorstehend beschriebenen Verfahrensbedingungen getestet. Der DSK wurde durch Reduzierung mit Wasserstoff in die hydrieraktive Form übergeführt und anschließend, zwecks Simulierung der Desaktivierung, in Grünöl getränkt. Der DSK wurde zum Vergleich nach der klassischen,

30

oxidativen Behandlungsmethode mit Dampf/Luft bzw. erfindungsgemäß mit Stickstoff regeneriert. Regeneriertemperatur und -dauer wurden variiert und die Katalysatoraktivität nach der Regenerierung über den relativen Umsatz in der oben beschriebenen Selektivhydrierung von HDHL gemessen, wobei der Umsatz mit frischem Katalysator als 100% bezeichnet wurde.

Die Versuchsergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefasst:

	Behandlung	Temperatur [°C]	Dauer	Rel. Umsatz %
V1	Dampf/Luft	400	4h	79
V2	Dampf/Luft	400	24h	63
1	N ₂	100	4h	98
2	N ₂	150	4h	89
3	N ₂	200	4h	81
V3	N ₂	400	4h	52
4	N ₂	100	4h	98
5	N ₂	100	24h	84
6	N ₂	150	24h	83

- Die Ergebnisse zeigen, dass die Erhöhung von Temperatur sowie Dauer der Regenerierung negative Auswirkungen auf die Katalysatoraktivität nach der Regenerierung hat.

Vergleichsbeispiele V4 und V5 und Beispiele 7 und 8:

- Einfluss der Regeneriermethode auf die Aktivität eines DSK, der in einem Betriebsreaktor zur Selektivhydrierung eines C₃-Schnittes eingesetzt worden war**
- Der nach der oben beschriebenen Herstellungsvorschrift erhaltende und entsprechend der DE-A 100 05 663. zu Packungen geformte DSK wurde in einen Betriebsreaktor zur Selektivhydrierung von Propin und/oder Propadien in C₃-Schnitten zu Propylen, das als "Verfahren B" in DE-A 19959064 bezeichnet ist, eingesetzt. Nach einer Laufzeit von einem Jahr wurde der Katalysator ausgebaut und als solcher, d.h. ohne Regenerierung (Vergleichsbeispiel V4), nach klassischer, oxidativer Regenerierung mit einem Dampf/Luftgemisch bei 400°C (Vergleichsbeispiel V5), nach erfindungsgemäßer Regenerierung durch Strippen mit einem Stickstoffstrom bei 100°C, 24 Stunden lang (Beispiel 7) sowie durch erfindungsgemäße Regenerierung mit kurzzeitigem Strippen mit

Stickstoff im Reaktor und anschließendem Abspülen mit einem Benzol/Toluol/Xylol-Lösungsmittelgemisch, unter folgenden Verfahrensbedingungen:

Lösungsmittelgemisch-Volumen/Katalysator-Volumen: 1,5 : 1,

5 Zeit: 6 Stunden

Temperatur: 25°C

(erfindungsgemäßes Beispiel 8) charakterisiert.

10 Für sämtliche Vergleichsbeispiele (V4, V5) und Beispiele (7, 8) wurden die folgenden Eigenschaften des DSK bestimmt:

Durchmesser der Primärpartikel in Nanometern mittels Transmissions-Elektronen-Mikroskopie,

15 Kohlenstoffgehalt an der Oberfläche des DSK in Atom-Prozenten (Atom-%), gemessen mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie und relativer Umsatz U(rel.) für die Selektivhydrierung von HDHL zu H-LIN, bezogen auf 100% Umsatz für den frischen DSK.

Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 2 zusammengefasst:

20

	Regeneriermethode	Durchmesser [nm]	C-Gehalt [Atom-%]	U(rel.) [%]
V4	-	10 - 20	94	85
7	N ₂ -Strippen	10 - 20	85	94
V5	klassisch	100	19	65
8	Strippen, Abspülen	10 - 20	78	94

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass sich der Durchmesser der Primärpartikel durch die erfindungsgemäßen Regeneriermethoden nicht verändert. Der Kohlenstoffgehalt an der Katalysatoroberfläche nimmt zwar im Vergleich zur klassischen oxidativen
25 Regenerierungsmethode nur unbedeutend ab, dies ist jedoch überraschenderweise für die Katalysatoraktivität, d.h. für die erreichbaren Umsätze, nicht ausschlaggebend. Mit der erfindungsgemäßen Regeneriermethode werden im Gegenteil Umsätze erreicht, die nur geringfügig unterhalb der Umsätze mit frischem Katalysator liegen.

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Regenerierung eines Hydrierkatalysators, der in einer Gasphasenhydrierung eingesetzt worden war, durch Strippen mit einer Substanz oder einem Substanzgemisch, das unter Verfahrensbedingungen keine oxidierende Wirkung hat und in gasförmigem Aggregatzustand vorliegt, bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 300°C.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gasphasenhydrierung die Selektivhydrierung von Acetylen aus einem C₂-Schnitt oder die Selektivhydrierung von Propin und/oder Propadien aus einem C₃-Schnitt ist.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Substanz oder das Substanzgemisch, die (das) man zum Strippen einsetzt, aus der nachfolgenden Gruppe auswählt: Wasserstoff, Stickstoff, Argon, Kohlenwasserstoffe, bevorzugt gesättigte Kohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt Methan.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man zum Strippen Stickstoff oder ein Gemisch aus Stickstoff und Wasserstoff einsetzt.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man das Strippen bei einer Temperatur im Bereich von 70 bis 250°C, bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 150°C, durchführt.
- 30 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man zusätzlich zum Strippen den Hydrierkatalysator mit einem bevorzugt unpolaren organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch abspült.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man das Abspülen bei Umgebungstemperatur durchführt.
- 35 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass man das Abspülen über eine Dauer von 15 Minuten bis zu mehreren Tagen durchführt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man das Verfahren in situ durchführt, bevorzugt in überstehendem Lösungsmittel und/oder in im Kreis gepumptem Lösungsmittel.
- 5 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man es ex situ durchführt, bevorzugt in überstehendem Lösungsmittel und/oder in im Kreis geführtem Lösungsmittel, bevorzugt mit zusätzlicher Gaseinperlung und/oder mit Ultraschall.
- 10 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man den Hydrierkatalysator zuerst abspült und anschließend strippt.
12. Verfahren zur wiederholten Regenerierung eines Hydrierkatalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man den Hydrierkatalysator zwei oder mehrere Male durch
15 Strippen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder durch Abspülen und Strippen nach einem der Ansprüche 6 bis 11 und anschließend durch oxidative Behandlung oder eine Kombination von Strippen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder Abspülen und Strippen nach einem der Ansprüche 6 bis 11 und oxidative Behandlung regeneriert.
- 20 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Hydrierkatalysator ein Dünnschichtkatalysator ist.
- 25 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Hydrierkatalysator aus einer Aktivmasse gebildet ist, umfassend ein oder mehrere hydrieraktive Metalle, bevorzugt Palladium, besonders bevorzugt mit Silber dotiertes Palladium, die auf einem nicht porösen, bevorzugt metallischen Träger aufgebracht ist, der bevorzugt als Gewebe oder Gestrick vorliegt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/11410

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 B01J23/06 B01J38/00 C07C7/167

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 550 150 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 7 July 1993 (1993-07-07) page 2, line 19 - line 35 page 3, line 21 - line 34 examples claims 1,3,7	1,3,6, 8-10
X	US 5 817 589 A (GUERRA JULIA ET AL) 6 October 1998 (1998-10-06) claims 1,6,8 examples 2,3	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 March 2004

Date of mailing of the international search report

30/03/2004

Name and mailing address of the ISA
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Holzwarth, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/11410

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 94 00232 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 6 January 1994 (1994-01-06) cited in the application page 1, line 5 - line 15 page 12, line 18 -page 13, line 7; examples claims 1,3,6	1-6, 8-10,12
A	DE 199 59 064 A (BASF AG) 13 June 2001 (2001-06-13) cited in the application	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/11410

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0550150	A	07-07-1993	US 5212128 A	18-05-1993
			CA 2081938 A1	30-05-1993
			EP 0550150 A1	07-07-1993
			JP 5220407 A	31-08-1993
			US 5306681 A	26-04-1994
US 5817589	A	06-10-1998	BR 9602559 A	06-10-1998
			CA 2175327 A1	03-10-1997
			DE 19634880 A1	09-10-1997
			FR 2746673 A1	03-10-1997
			JP 2850304 B2	27-01-1999
			JP 9271675 A	21-10-1997
			NL 1003041 C2	06-07-1999
			NL 1003041 A1	03-10-1997
			US 5877364 A	02-03-1999
WO 9400232	A	06-01-1994	US 5332705 A	26-07-1994
			AU 676844 B2	27-03-1997
			AU 4641993 A	24-01-1994
			CA 2137662 A1	06-01-1994
			DE 69305078 D1	31-10-1996
			DE 69305078 T2	13-02-1997
			EP 0647157 A1	12-04-1995
			ES 2092830 T3	01-12-1996
			JP 2784692 B2	06-08-1998
			JP 7508462 T	21-09-1995
			SG 48368 A1	17-04-1998
			WO 9400232 A1	06-01-1994
DE 19959064	A	13-06-2001	DE 19959064 A1	13-06-2001
			AU 3006701 A	18-06-2001
			BR 0016240 A	27-08-2002
			CA 2393984 A1	14-06-2001
			CN 1409655 T	09-04-2003
			WO 0141922 A1	14-06-2001
			EP 1242181 A1	25-09-2002
			JP 2003516225 T	13-05-2003
			US 2003023121 A1	30-01-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/11410

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01J23/06 B01J38/00 C07C7/167

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 550 150 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 7. Juli 1993 (1993-07-07) Seite 2, Zeile 19 - Zeile 35 Seite 3, Zeile 21 - Zeile 34 Beispiele Ansprüche 1,3,7	1,3,6, 8-10
X	US 5 817 589 A (GUERRA JULIA ET AL) 6. Oktober 1998 (1998-10-06) Ansprüche 1,6,8 Beispiele 2,3	1-5



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. März 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30/03/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Holzwarth, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 94 00232 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 6. Januar 1994 (1994-01-06) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 5 - Zeile 15 Seite 12, Zeile 18 -Seite 13, Zeile 7; Beispiele Ansprüche 1,3,6 ----	1-6, 8-10,12
A	DE 199 59 064 A (BASF AG) 13. Juni 2001 (2001-06-13) in der Anmeldung erwähnt -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/11410

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0550150	A	07-07-1993	US 5212128 A	18-05-1993
			CA 2081938 A1	30-05-1993
			EP 0550150 A1	07-07-1993
			JP 5220407 A	31-08-1993
			US 5306681 A	26-04-1994
US 5817589	A	06-10-1998	BR 9602559 A	06-10-1998
			CA 2175327 A1	03-10-1997
			DE 19634880 A1	09-10-1997
			FR 2746673 A1	03-10-1997
			JP 2850304 B2	27-01-1999
			JP 9271675 A	21-10-1997
			NL 1003041 C2	06-07-1999
			NL 1003041 A1	03-10-1997
			US 5877364 A	02-03-1999
WO 9400232	A	06-01-1994	US 5332705 A	26-07-1994
			AU 676844 B2	27-03-1997
			AU 4641993 A	24-01-1994
			CA 2137662 A1	06-01-1994
			DE 69305078 D1	31-10-1996
			DE 69305078 T2	13-02-1997
			EP 0647157 A1	12-04-1995
			ES 2092830 T3	01-12-1996
			JP 2784692 B2	06-08-1998
			JP 7508462 T	21-09-1995
			SG 48368 A1	17-04-1998
			WO 9400232 A1	06-01-1994
DE 19959064	A	13-06-2001	DE 19959064 A1	13-06-2001
			AU 3006701 A	18-06-2001
			BR 0016240 A	27-08-2002
			CA 2393984 A1	14-06-2001
			CN 1409655 T	09-04-2003
			WO 0141922 A1	14-06-2001
			EP 1242181 A1	25-09-2002
			JP 2003516225 T	13-05-2003
			US 2003023121 A1	30-01-2003